

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI  
(c)1998 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008093066

WPI Acc No: 89-358178/198949

XRPX Acc No: N89-272267

**Wet chemical treatment of surfaces of semiconductor slices - involves on-site dissoln. of successive reactive gases in continuous and finely-divided stream of water**

Patent Assignee: WACKER CHEMITRONIC GES ELEKTRO (WACK );

WACKER-CHEMITRONIC (WACK )

Inventor: GRATZL C; LAMPERT I; GRATZL C F

Number of Countries: 007 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
EP 344764	A	19891206	EP 89109886	A	19890601		198949 B
DE 3818714	A	19891214					198951
JP 2025030	A	19900126	JP 88818714	A	19880601		199010
US 5181985	A	19930126	US 89359508	A	19890601	H01L-021/306	199307
			US 91666493	A	19910306		
EP 344764	B1	19940831	EP 89109886	A	19890601	H01L-021/306	199433
DE 58908255	G	19941006	DE 508255	A	19890601	H01L-021/306	199439
			EP 89109886	A	19890601		

Priority Applications (No Type Date): DE 3818714 A 19880601

Cited Patents: 4.Jnl.Ref; A3...9022; JP 57154836; JP 62173720; No-SR.Pub;  
US 4264374; US 4605479

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
EP 344764	A	G	6			
				Designated States (Regional): DE FR GB IT NL		
US 5181985	A		5	Cont of	US 89359508	
EP 344764	B1	G	7			
				Designated States (Regional): DE FR GB IT NL		
DE 58908255	G			Based on	EP 344764	

Abstract (Basic): EP 344764 A

The chemically active substances (e.g. NH<sub>3</sub>, HCl, HF or O<sub>3</sub>) stored under pressure in steel containers are introduced in gaseous form and the water is supplied as a fine spray to a system contg. a reaction space in which single or multiple polished semiconductor slices are brought to the working position, e.g. by rotation. A continuous flow of water droplets dissolves the succession of gaseous reagents and, in the intervals between these, the water is redirected to the surface of the slice to be treated. Shorter treatment times are achievable with water temp. of 35 to 75 deg.C at most.

ADVANTAGE - Problems of provision of particle-free solns. are avoided in simple, rapid and efficient sequence of treatment stages.

0/0

Abstract (Equivalent): EP 344764 B

Process for the wet-chemical surface treatment of semiconductor wafers in which aqueous phases containing one or more chemically active substances in solution are caused to act on the surfaces, characterised in that the chemically active substances are introduced in the gaseous state and the water in th finely divided liquid state into a system containing the semiconductor wafers to be treated and the phases acting on the surfaces in the system itself are formed by the interaction of the gas phase and the liquid phase.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5181985 A

The process consists of spraying a water mist over the wafer surfaces and then introducing chemically active substances in the gaseous state so that these gaseous substances combine with the water mist so that there is an interaction of the gas phase and the liquid phase taking place on the surface of the semiconductor wafer.

Gases such as hydrogen fluoride, chlorine and ozonized oxygen or other halogen gases act on the water surfaces between rinsing steps so that when the wafers are dried, the surfaces achieve extremely high cleanliness levels.

ADVANTAGE - Quick removal of post-reaction products. (Dwg.0/0)  
Title Terms: WET; CHEMICAL; TREAT; SURFACE; SEMICONDUCTOR; SLICE; SITE;  
SUCCESSION; REACT; GAS; CONTINUOUS; FINE; DIVIDE; STREAM; WATER  
Derwent Class: P43; P78; U11  
International Patent Class (Main): H01L-021/306  
International Patent Class (Additional): B08B-003/08; B44C-001/22;  
C03C-015/00; H01L-021/30  
File Segment: EPI; EngPI  
Manual Codes (EPI/S-X): U11-C07B



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer : 0 344 764 B1

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑬ Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
31.08.94 Patentblatt 94/35

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup> : H01L 21/306

⑰ Anmeldenummer : 89109886.5

⑱ Anmeldetag : 01.06.89

⑤④ Verfahren zur nasschemischen Oberflächenbehandlung von Halbleiterscheiben.

③① Priorität : 01.06.88 DE 3818714

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
06.12.89 Patentblatt 89/49

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung :  
31.08.94 Patentblatt 94/35

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :  
DE FR GB IT NL

⑤⑥ Entgegenhaltungen :  
US-A- 4 264 374  
US-A- 4 605 479  
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 12, Nr.  
13 (E-573), 14. Januar 1988; & JP-A-62 173 720

⑤⑥ Entgegenhaltungen :  
ESC FALL MEETING, Band 87-2, Oktober 1987,  
Seite 900; C. McCONNELL: "New solutions for  
automated wet processing"  
EXTENDED ABSTRACTS/SPRING MEETING,  
Band 88-1, Mai 1988, Seite 389; G.T. DURANKO  
et al.: "Studies of Anhydrous HF Preoxidation  
Treatment of Silicon Surfaces"  
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 6, Nr.  
254 (E-148) 14. Dezember 1982; & JP-A-57 154  
836

⑦③ Patentinhaber : Wacker-Chemitronic  
Gesellschaft für Elektronik-Grundstoffe mbH  
Johannes-Hess-Strasse 24  
D-84489 Burghausen (DE)

⑦② Erfinder : Lampert, Ingolf  
Ketteler Strasse 21  
D-8263 Burghausen (DE)  
Erfinder : Gratzl, Christa  
Pfarrer-Leeb-Strasse 17  
D-8265 Neuötting (DE)

EP 0 344 764 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur naßchemischen Oberflächenbehandlung von Halbleiterscheiben, bei dem wässrige, eine oder mehrere chemisch wirksame Substanzen gelöst enthaltende Phasen zur Einwirkung auf die Oberflächen gebracht werden.

Die ständig steigende Miniaturisierung bei der Herstellung von elektronischen Bauelementen hat immer höhere Anforderungen an die Oberflächenqualität der in der Regel in Scheibenform verwendeten Halbleitermaterialien wie insbesondere Silicium, aber auch Germanium, Galliumarsenid, oder Indiumphosphid zur Folge. Dies gilt nicht nur für die geometrische Qualität der Oberflächen, sondern auch für ihre Reinheit, chemische Beschaffenheit und Partikelfreiheit.

Um diese Parameter in reproduzierbarer Weise beeinflussen und steuern zu können, wurden Reinigungsverfahren entwickelt, bei denen im Anschluß an einen Poliervorgang, durch den die geometrische Perfektion der Halbleiteroberflächen gewährleistet wird, eine Abfolge von Behandlungsschritten durchgeführt wird, bei denen verschiedene wässrige Agentien auf die Oberflächen einwirken. Die meisten dieser Verfahren gehen im wesentlichen auf einen Reinigungsprozeß zurück, der von W. Kern und D.A. Puotinen in RCA Reviews 31, 187 (1970) angegeben wurde, und aus einer Folge von Spül-, Hydrophilierungs- und Hydrophobierungsschritten besteht. Als Agentien kommen zumeist wässrige Lösungen von Ammoniak, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff und als oxidierende Komponente Wasserstoffperoxid zum Einsatz.

Es ist dabei unerläßlich, daß die verwendeten Lösungen strengste Reinheitskriterien erfüllen, sei es in Bezug auf den Fremdionenanteil oder die Partikelfreiheit. Aus diesem Grund werden die Lösungen mit großem Aufwand bereits bei ihrer Herstellung durch Filtrationsvorgänge von den Partikeln so weit als möglich befreit, dann in speziellen Behältnissen transportiert und schließlich unter besonderen Vorkehrungen in die vorgesehenen Reinigungsbäder oder Sprühanlagen bzw. vorgeschaltete Reservoirs eingefüllt, wobei auch in den vorhandenen Zu- bzw. Ableitungen zusätzliche Filtrationseinrichtungen vorgesehen werden können.

Nachteilig wirkt sich dabei zum einen aus, daß die fertigen Lösungen bisweilen in großen Mengen und über weite Strecken transportiert werden müssen, was aufwendig ist und die Kontaminationsgefahr erhöht. Darüber hinaus ist der Einsatz insbesondere in den Fällen umständlich, in denen mehrere Behandlungsschritte mit verschiedenen Lösungen nacheinander durchgeführt werden, da eine entsprechend große Anzahl von Tauchbädern vorgelegt werden muß, deren Zusammensetzung darüber hinaus we-

gen der chemischen Reaktionen mit den Substraten und/oder der Flüchtigkeit der chemisch wirksamen Substanzen Schwankungen unterworfen ist. Bei den bekannten Sprühreinigungsprozessen ist eine umfangreiche Vorratshaltung für die verschiedenen Lösungen erforderlich. Darüber hinaus müssen in aufwendigen zwischengeschalteten Waschschritten insbesondere in den Zuleitungen jeweils die Rückstände des vorhergegangenen Behandlungsschrittes entfernt werden, ehe der nächste Schritt eingeleitet werden kann.

Die Aufgabe der Erfindung lag darin, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, das einerseits die Probleme bei der Bereitstellung partikelfreier Lösungen vermeidet und eine einfache, rasche und wirksame Durchführung von auf die Oberfläche von Halbleiterscheiben einwirkenden Behandlungsschritten gestattet.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß in ein die zu behandelnden Halbleiterscheiben enthaltendes System die chemisch wirksamen Substanzen in gasförmigem und das Wasser in feinverteilter flüssiger Zustand eingeleitet und die auf die Oberflächen einwirkenden Phasen unmittelbar im System durch Zusammenwirken der Gas- und der flüssigen Phase gebildet werden.

Die Möglichkeit, derartige naßchemische Prozesse bei der Scheibenreinigung durch den Einsatz von Gasen zu unterstützen, ist zwar allgemein in dem Abstract No. 640 der Extended Abstracts ECS Fall Meeting, Oct. 18-23, 1987, S. 900, New Solutions for Automatic Wet Processing, Verfasser Chris McConnell, angesprochen. In diesem Dokument werden jedoch keine konkreten Angaben zur Durchführung solcher Prozesse gemacht, sondern auf die noch erforderlichen Forschungsanstrengungen verwiesen.

Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Wasser wird in möglichst hoher Reinheit eingesetzt, um eine Verunreinigung der Scheibenoberfläche zu vermeiden. Wasser ausreichender Reinheit kann beispielsweise in bekannter Weise durch Reinigung mittels Umkehrosmose, Ultrafiltration oder Ionenaustausch erhalten werden; es wird bei den derzeit üblichen Reinigungsprozessen beispielsweise für dazwischengeschaltete Spülschritte eingesetzt. Wichtige Kenngrößen für die Beurteilung der Qualität von bei der Herstellung von elektronischen Bauelementen verwendetem Wasser sind Ionen-, Partikel- und Bakterienfreiheit sowie der Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff. Allgemein wird man die Erfordernisse an die Reinheit und Kontaminationsfreiheit des jeweils eingesetzten Wassers nach Maßgabe der an die behandelten Scheiben gestellten Reinheitsanforderungen an Hand einer oder mehrerer dieser bekannten Kenngrößen beurteilen. In vielen Fällen geht jedoch die Tendenz dahin, Stoffe in der je-

weils maximal möglichen Reinheit einzusetzen.

Die Wassertemperatur kann innerhalb eines weiten Bereiches variiert werden und liegt im allgemeinen zwischen 10 und 90 °C. In manchen Fällen kann das Wasser ohne zusätzliche Kühl- oder Wärmebehandlung eingesetzt werden, d.h. bei Temperaturen von etwa 15 bis 25 °C. Zumeist wird das Wasser jedoch auf Temperaturen im Bereich von 35 bis 75 °C gehalten, z.B. durch Thermostatisieren, da sich dann kürzere Behandlungszeiten erzielen lassen.

Das Wasser wird in das System, das die zu reinigenden Scheiben aufgenommen hat, in feinverteilter Form eingebracht, d.h. beispielsweise eingesprüht, eingedüst oder vernebelt. Zu diesem Zweck eignen sich z.B. Düsensysteme, wie sie in den bekannten Sprühätz- oder Sprühreinigungsverfahren zum Aufbringen der Agentien auf die zu behandelnden Halbleiterscheiben verwendet werden. Vorteilhaft werden Tröpfchengröße, Einstrahlrichtung und Einstrahlstärke so aufeinander abgestimmt, daß sich zumindest im Bereich, in dem die Halbleiterscheiben vorgelegt sind, ein gleichmäßiger aerosolartiger Wassernebel aufbaut, so daß eine gleichmäßige Einwirkung auf die Scheibenoberfläche gewährleistet ist.

Als gasförmig zugeführte chemisch wirksame Substanzen kommen solche in Frage, die mit dem feinverteilten Wasser unter Bildung von auf der Scheibenoberfläche wirksamen Phasen zusammenwirken können. Bevorzugte Beispiele für solche Gase sind Ammoniak, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff und Ozon oder ozonisierter Sauerstoff. Diese Gase können dabei sowohl in reiner Form als auch als Beimischung zu Trägergasen wie etwa Stickstoff, Argon oder ggf. auch Wasserstoff eingesetzt werden, wobei jedoch die Möglichkeit von Reaktionen zu berücksichtigen ist. Auch Luft kann grundsätzlich als Trägergas verwendet werden, sofern durch entsprechende Behandlung die erforderliche Reinheit und Partikelfreiheit sichergestellt ist.

Ammoniakgas, Chlorwasserstoffgas und Fluorwasserstoffgas sind in ausreichender chemischer Reinheit im Handel beispielsweise in den bekannten Stahlflaschen unter Druck erhältlich und lassen sich nötigenfalls durch in den Gasstrom eingeschaltete Filter, wie etwa Membranfilter aus inerten Materialien, z.B. Kunststoffen wie Polytetrafluorethylen, und mit entsprechend ausgewählten Porengrößen, von mitgeführten Partikeln befreien. Im allgemeinen zeichnen sich solche, in den Flaschen zumeist in verflüssigter Form vorliegende Gase durch eine hohe Reinheit aus, da viele Verunreinigungen in der flüssigen Phase und damit in der Gasflasche verbleiben. Bisweilen fallen geeignete Gase auch bei anderen Prozessen in ausreichender chemischer Reinheit als Abgase oder Nebenprodukte an und können so einer Verwendung zugeführt werden. Ein Beispiel dafür ist der bei der Siliciumherstellung durch Zersetzung von Trichlorsilan anfallende Chlorwasserstoff, der sich

durch einen äußerst geringen Fremdionenanteil auszeichnet und daher besonders gut für Einsätze geeignet ist, bei denen es auf höchste Reinheit ankommt. Allgemein kann bei den eingesetzten Gasen die Partikelanzahl mit gegenüber Flüssigkeiten verhältnismäßig geringem Aufwand bis auf Werte gebracht werden, die selbst den strengsten bei der Herstellung elektronischer Bauelemente für Reinnräume gebräuchlichen Anforderungen entspricht. Beispielsweise bedeutet Reinnraumklasse 10, daß die Anzahl der Partikel mit einer Größe von mehr als 0,3 µm pro Kubikfuß der Atmosphäre höchstens 10 beträgt. Die Partikelanzahl in Gasströmen kann z.B. mittels Zählgeräten, die beispielsweise auf dem Prinzip der Streulichtmessung beruhen, überwacht werden.

Als oxidierendes Gas, dessen Wirkung mit der des Wasserstoffsuperoxids bei den herkömmlichen Prozessen vergleichbar ist, wird mit besonderem Vorteil Ozon oder ozonisierter Sauerstoff eingesetzt. In vielen Fällen ist dabei ein Ozongehalt von 0,5 bis 15 Vol%, bezogen auf den Gesamtgasstrom, ausreichend, wobei jedoch der Einsatz von Gasströmen mit demgegenüber höherem oder niedrigerem Ozonanteil nicht ausgeschlossen ist. Ozonhaltiger Sauerstoff kann in einfacher Weise mit Hilfe von sog. Ozonisatoren hergestellt werden, also handelsüblichen Geräten, in denen durchströmender Sauerstoff beispielsweise unter dem Einfluß von elektrischen Glimentladungen teilweise in Ozon umgewandelt wird. Mit derartigen Geräten lassen sich meist Ozongehalte bis zu etwa 15 Vol%, bezogen auf Sauerstoff, erzielen. Höhere Ozongehalte zwischen typisch 20 und 30 Vol% lassen sich auch mit manchen mit speziellen Elektroden ausgerüsteten Elektrolysegeräten erhalten. Im Rahmen der Erfindung können solche ozonhaltige Gase sowohl einzeln für sich, als auch gleichzeitig mit einer oder mehreren der anderen genannten gasförmigen chemisch wirksamen Substanzen eingesetzt werden. Dabei sind allerdings zwischen den einzelnen Komponenten ablaufende Redoxreaktionen, wie beispielsweise zwischen Ozon und Ammoniak, in Betracht zu ziehen, welche in Konkurrenz zu den eigentlich erwünschten Reaktionen mit der Scheibenoberfläche treten können.

Als weitere oxidierende Gase können ergänzend oder alternativ insbesondere die Halogene Chlor und Brom eingesetzt werden, die wie die bereits genannten Gase ebenfalls leicht und in hoher Reinheit zugänglich und verfügbar sind und im Zusammenspiel mit Wasser auf der Scheibenoberfläche chemisch wirksam werden können.

Als System, in dem Wasser, gasförmige chemisch wirksame Substanzen sowie die Oberfläche der Halbleiterscheiben miteinander in Wechselwirkung treten können, eignen sich grundsätzlich Reaktionsräume, die das Einbringen einzelner oder mehrerer Halbleiterscheiben in eine Arbeitsposition, die gleichzeitige und gezielte Zufuhr von feinverteiltem

Wasser und gasförmigen chemisch wirksamen Substanzen und deren gleichmäßige Einwirkung auf die Scheibenoberflächen, das Auffangen und ggf. Entfernen der dabei anfallenden Flüssigkeiten sowie nach Abschluß der Behandlung die Entnahme der Scheiben und ggf. das Einbringen einer weiteren Charge gestatten. Gegebenenfalls können auch Möglichkeiten vorgesehen werden, die Scheiben in der Arbeitsposition zu bewegen, beispielsweise durch Rotation. Geeignete Reaktionsräume können in der Art der bekannten Sprühätz- oder Sprühreinigungskammern gestaltet sein, wobei zweckmäßig anstelle der Einleitungsmöglichkeiten für die verschiedenen Lösungen entsprechende Einrichtungen für die Zufuhr der verschiedenen Gase und des Wassers vorgesehen werden. Grundsätzlich ist es jedoch auch möglich, gemischte Systeme zu betreiben, die sowohl über die Möglichkeit zur Einleitung von Gasen als auch von Lösungen verfügen, beispielsweise wenn bestimmte Mischungen eingesetzt werden sollen, die sich über die Gasphase nicht oder nur schwer herstellen lassen, wie etwa Wasserstoffperoxid/Ammoniak- oder Wasserstoffperoxid/Chlorwasserstofflösungen.

Zweckmäßig werden die anfallenden wässrigen Phasen nach ihrer Einwirkung auf die Scheibenoberfläche möglichst rasch aus dem System entfernt, um etwaige Störungen der sich zwischen fester, flüssiger und Gasphase einstellenden Gleichgewichte zu verhindern und/oder Verunreinigungen abzuführen, die bei dem Prozeß aufgenommen werden. Dieses Verfahren hat sich in den meisten Fällen als günstiger erwiesen, als die verbrauchten Flüssigkeiten im System zu sammeln und portionsweise abzuführen, obwohl auch diese Variante grundsätzlich nicht ausgeschlossen ist.

Die letztendlich auf der Scheibenoberfläche wirksamen Konzentrationen der gasförmig eingespeisten chemisch wirksamen Substanzen im Zusammenwirken mit dem feinverteilten Wasser können durch die jeweils eingestellten Mengen- bzw. Volumenanteile beeinflusst werden, in denen die Komponenten in der Zeiteinheit in das System einströmen. Zweckmäßig werden die optimalen Werte an Hand von Vorversuchen ermittelt. Als Richtwerte können die Konzentrationen dienen, die bei den herkömmlichen reinen Flüssigprozessen für die entsprechenden Lösungen eingestellt werden. Aus diesen Konzentrationen lassen sich dann in erster Näherung die Mengenverhältnisse und die entsprechenden Durchflußraten ableiten, in denen die Komponenten jeweils im System bereitgestellt werden müssen. Beispielsweise werden im Falle einer herkömmlicherweise eingesetzten ca. 10 gew%igen Salzsäurelösung die in der Zeiteinheit dem System zugeführten Mengen an Chlorwasserstoffgas und an feinverteiltem Wasser auf ein Gewichtsverhältnis von etwa 1:9 eingestellt. Ausgehend von diesen Werten kann dann ggf.

noch eine Feinabstimmung erfolgen.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich Reinigungsprozesse, bei denen die Oberfläche von polierten Halbleiterscheiben zur Entfernung von restlichen kontaminierenden Teilchen und zur Einstellung bestimmter Oberflächeneigenschaften naßchemisch behandelt wird, in besonders einfacher und eleganter Weise durchführen. Eine mögliche Abfolge von Prozeßschritten, bei der die Oberflächen von Halbleiterscheiben zunächst von etwaigen Polierrückständen befreit und schließlich in einen hydrophilen Zustand versetzt werden, kann beispielsweise folgendermaßen ablaufen: Zunächst werden die Scheiben z.B. in einer Prozeßhorde in das System, beispielsweise eine umgerüstete Sprühätzkammer, eingebracht, wo mittels mehrerer Düsensysteme ein kontinuierlicher Wassernebel erzeugt wird. Durch kurzzeitiges Einspeisen von Fluorwasserstoffgas wird im System Flußsäure gebildet, die von der Scheibenoberfläche eine etwa gebildete Oxidschicht mitsamt den darin enthaltenen Verunreinigungen ablöst. Nach Beendigung der HF-Einleitung und unter fortgesetztem Einsprühen von Wasser werden die Scheiben säurefrei gewaschen und dann dem System kurzzeitig ein ozonisierter Sauerstoffstrom zugemischt, der erneut die Bildung einer oberflächlichen Oxidschicht bewirkt. Danach werden die Scheiben im zusatzfreien Wassernebel gewaschen, dann durch erneute HF-Einleitung ins System die Oxidschicht abgelöst und schließlich nach einem weiteren Waschschrift durch Einleiten von ozonisiertem Sauerstoff und Chlorwasserstoffgas eine hydrophile Scheibenoberfläche erzeugt, wobei abschliessend durch einen Waschschrift die letzten Reste der chemisch aktiven Substanzen aus dem System entfernt werden. Anschließend können die Scheiben zur Trocknung entnommen oder aber im System beispielsweise im Stickstoff- oder Argonstrom, ggf. auch bei erhöhter Temperatur, getrocknet werden. Es ist selbstverständlich, daß dieser hier erläuterte Prozeß nicht im Sinne einer Beschränkung des Erfindungsgedankens zu sehen ist, sondern nur beispielhaft eine der vielen möglichen Ausführungsformen aufzeigen soll.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt nicht nur in der hohen Partikelfreiheit der auf die Scheiben einwirkenden Agentien, dank der für Gase erheblich höher entwickelten Reinigungstechnik. Auch die Vorratshaltung ist mit deutlich weniger Aufwand verbunden, da die chemisch wirksamen Substanzen nicht in Lösung, sondern in Gasform bereitgestellt werden können. Des weiteren sind derartige Systeme leicht steuerbar und können, z.B. durch den Einbau von rechnergesteuerten Magnetsystemen, automatisiert werden. Nicht zuletzt sind die Prozesse sehr leicht abzuändern und gestatten es, in flexibler Weise auf verschiedene Anforderungen zu reagieren, beispielsweise wenn hydrophobe anstatt hydrophiler

Scheibenoberflächen erzeugt werden sollen, da nicht große entsprechend geänderte Lösungen hergestellt werden müssen. Insgesamt gesehen kann dadurch auch der Chemikalienbedarf und die anfallende Menge an zu entsorgenden Chemikalien verringert werden.

Das Verfahren eignet sich insbesondere zur naßchemischen Behandlung von Elementhalbleitern wie Germanium und vorzugsweise Silicium. Es kann jedoch auch bei Verbindungshalbleitern wie Galliumarsenid, Galliumphosphid, Indiumphosphid oder Cadmiumtellurid eingesetzt werden.

Nachstehend wird die Erfindung an Hand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert:

In einer herkömmlichen, jedoch zur Gaseinleitung umgerüsteten Sprühreinigungskammer wurde an polierten Siliciumscheiben ein Reinigungsprozeß durchgeführt.

Die Kammer war zu diesem Zweck anstelle von Einleitungsmöglichkeiten für verschiedene Lösungen mit Gasanschlüssen zur Zuführung von Fluorwasserstoffgas, Chlorwasserstoffgas, ozonisiertem Sauerstoff und Argon versehen. Die einzelnen Gase wurden in Stahlflaschen bereitgestellt, über Druckminderer auf den Arbeitsdruck eingestellt und konnten über steuerbare Regelventile in bestimmten Durchflußraten in das Kammersystem eingespeist werden. Das Sauerstoffgas durchlief einen handelsüblichen Ozonisator, in dem es mit ca. 8 Vol% Ozon angereichert wurde.

Weiterhin konnte in die Kammer über ein Düsen-system Wasser in der Weise eingesprüht werden, daß sich im Innenraum ein homogener, aerosolartiger Sprühnebel aufbaute. Das eingesetzte Wasser war durch Umkehrosmose von Fremdionen und durch Ultrafiltration von Partikeln befreit und entsprach dem in der Halbleitertechnik für naßchemische Reinigungsprozesse mit Lösungen üblichen Reinheitsstandard.

In jeden der Gasströme war vor seinem Eintritt in die eigentliche Reinigungskammer ein Membranfilter aus Polytetrafluorethylen mit einer Porengröße von ca. 0,2 µm eingeschaltet. Stichprobenartige Untersuchungen mittels Partikelzähler ergaben, daß die Gasströme nach der Filtration den Anforderungen der Reinraumklasse 10 genügten; d.h. sie enthielten maximal 10 Partikel mit mehr als 0,3 µm Teilchengröße pro Kubikfuß.

Nun wurde eine mit ca. 25 polierten Silicium-scheiben (Durchmesser ca. 10 cm) bestückte Prozeßhorde auf den im System befindlichen Drehteller aufgelegt und in Drehung versetzt, so daß die Scheiben in der Längsachse der Sprühkammer rotierten. Gleichzeitig wurde mit dem Einsprühen des Wassers begonnen, wodurch die Scheiben rasch von einem dichten Wassernebel umgeben wurden. Die Temperatur des Wassers betrug ca. 60°C. Nach etwa 20 Sekunden wurde das Ventil für Fluorwasserstoffgas ge-

öffnet und HF-Gas eingeleitet, wobei dessen Durchflußrate und die des Wassers so aufeinander abgestimmt wurden, daß die im System in der Zeiteinheit jeweils vorhandenen Mengen beider Stoffe einer ca. 0,5 gew%igen Flußsäure entsprachen. Nach etwa 60 sec wurde der Gasstrom unterbrochen, und für ca. 100 sec nur Wasser auf die Scheiben gesprüht. Danach wurde unter fortgesetzter Wasserzufuhr für ca. 120 sec in die Behandlungskammer Chlorwasserstoffgas (ca. 5 Gew%, bezogen auf Wasser) und ozonisierter Sauerstoff (ca. 1 l Gasgemisch pro l Wasser) eingeleitet. Daran schloß sich ein 180 sec dauernder Spülschritt mit reinem Wasser ohne Gaszusatz an. Nun wurde erneut für ca. 60 sec Fluorwasserstoffgas eingeleitet, und zwar in der bereits vorher verwendeten Durchflußrate. (Eine solche Vorgehensweise ist nicht zwingend vorgeschrieben; es können auch jeweils verschiedene Durchflußraten zum Einsatz kommen) Daraufhin wurde wieder für etwa 100 sec nur mit Wasser gespült und schließlich für weitere 60 sec zusätzlich ozonisierter Sauerstoff eingeleitet, und zwar wieder so, daß pro l Wasser auch etwa 1 l Gasgemisch eingespeist wurde. Schließlich wurde sowohl der Gas- als auch der Wasserstrom gestoppt und die Scheiben trockengeschiedert, wobei der Trockenvorgang durch einen Argonstrom unterstützt wurde.

Die erhaltenen hydrophilen Siliciumscheiben wurden entnommen und mit Hilfe der sog. VPD/AAS-Analysenmethode auf Oberflächenverunreinigungen untersucht. Diese Untersuchungsmethode ist in "Chemical Analysis of Ultratrace Impurities in SiO<sub>2</sub> Films", A. Shimazaki et al., Extended Abstracts of the 16th Conference on Solid State Devices and Materials, Kobe 1984, Seite 281-284 beschrieben und gestattet die Erfassung geringster Verunreinigungsmengen. Die Untersuchung erbrachte das folgende durchschnittliche Ergebnis (Angaben jeweils in Atomen/cm<sup>2</sup>):

Eisen: weniger als  $7,0 \times 10^{10}$   
 Chrom: weniger als  $7,5 \times 10^{10}$   
 Aluminium:  $5,4 \times 10^{11}$   
 Zink:  $1,4 \times 10^{11}$

Diese Werte entsprachen damit den besten mit den herkömmlichen, mit wässrigen Lösungen durchgeführten Bad- oder Sprühreinigungsprozessen erzielbaren Reinheitsstufen.

## Patentansprüche

- Verfahren zur naßchemischen Oberflächenbehandlung von Halbleiterscheiben, bei dem wässrige, eine oder mehrere chemisch wirksame Substanzen gelöst enthaltende Phasen zur Einwirkung auf die Oberflächen gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß in ein die zu behandelnden Halbleiterscheiben enthaltendes Sy-

stem die chemisch wirksamen Substanzen in gasförmigem und das Wasser in feinverteiltem flüssigem Zustand eingeleitet und die auf die Oberflächen einwirkenden Phasen unmittelbar im System durch Zusammenwirken der Gas- und der flüssigen Phase gebildet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser als Sprühnebel in das System eingeleitet wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser auf eine Temperatur von 10 bis 90°C eingestellt wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die chemisch wirksamen Substanzen ausgewählt werden aus der Gruppe der Gase Ammoniak, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Ozon bzw. ozonisierter Sauerstoff, Chlor oder Brom.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser und die chemisch wirksamen Substanzen vor dem Einsatz einer die Partikelzahl reduzierenden Behandlung unterzogen werden.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als zu behandelnde Halbleiterscheiben Siliciumscheiben eingesetzt werden.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in das System ein kontinuierlicher Strom feinverteilten Wassers und eine Abfolge von gasförmigen chemisch wirksamen Substanzen eingeleitet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Abfolge so eingestellt wird, daß zwischen der periodischen Einleitung der chemisch wirksamen Substanzen Wasser auf die zu behandelnden Halbleiterscheiben einwirkt.

#### Claims

1. Process for the wet-chemical surface treatment of semiconductor wafers in which aqueous phases containing one or more chemically active substances in solution are caused to act on the surfaces, characterized in that the chemically active substances are introduced in the gaseous state and the water in the finely divided liquid state into a system containing the semiconductor wafers to be treated and the phases acting on the surfaces

in the system itself are formed by the interaction of the gas phase and the liquid phase.

2. Process according to Claim 1, characterized in that the water is introduced into the system as a spray mist.
3. Process according to Claims 1 or 2, characterized in that the water is adjusted to a temperature of 10 to 90°C.
4. Process according to one or more of Claims 1 to 3, characterized in that the chemically active substances are selected from the group comprising the gases ammonia, hydrogen chloride, hydrogen fluoride, ozone or ozonized oxygen, chlorine or bromine.
5. Process according to one or more of Claims 1 to 4, characterized in that the water and the chemically active substances are subjected to a treatment which reduces the number of particles before use.
6. Process according to one or more of Claims 1 to 5, characterized in that silicon wafers are used as semiconductor wafers to be treated.
7. Process according to one or more of Claims 1 to 6, characterized in that a continuous stream of finely divided water and a sequence of gaseous, chemically active substances are introduced into the system.
8. Process according to Claim 7, characterized in that the sequence is so adjusted that water acts on the semiconductor wafers to be treated between the periodic introduction of the chemically active substances.

#### Revendications

1. Procédé pour traiter par voie chimique humide les surfaces de plaques de semi-conducteurs, dans lequel on fait agir sur les surfaces des phases aqueuses qui comportent à l'état dissous une ou plusieurs substances chimiquement actives, caractérisé en ce que l'on introduit, dans un système qui contient les plaques de semi-conducteurs à traiter, les substances chimiquement actives sous forme gazeuse et l'eau sous une forme liquide finement divisée, et en ce que l'on forme les phases agissant sur les surfaces immédiatement dans le système, par réaction de la phase gazeuse et de la phase liquide.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en



ce que l'eau est introduite dans le système sous forme d'un brouillard de pulvérisation.

3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'eau est réglée à une température de 10 à 90°C. 5
4. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les substances chimiquement actives sont choisies dans le groupe des gaz suivants : l'ammoniac, l'acide chlorhydrique, l'acide fluorhydrique, l'ozone ou l'oxygène ozonisé, le chlore ou le brome. 10
5. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'eau et les substances chimiquement actives sont soumises, avant leur utilisation, à un traitement pour réduire le nombre des particules. 15
6. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, comme plaques de semi-conducteurs à traiter, on utilise des plaques de silicium. 20
7. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on introduit dans le système un courant continu d'eau finement divisée et une suite de substances gazeuses chimiquement actives. 25
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la suite est réglée de telle sorte qu'entre l'introduction périodique des substances chimiquement actives, l'on fait agir de l'eau sur les plaques de semi-conducteurs à traiter. 30

40

45

50

55